

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-143702

(43)Date of publication of application : 25.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 23/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-320227

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
KANSAI ELECTRIC POWER CO
INC:THE

(22)Date of filing : 10.11.1999

(72)Inventor : MASHIMA MASATOSHI
UJIE SATOSHI
YAGASAKI ERIKO

(54) NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a large sized non-aqueous secondary battery cell, containing titanate acid lithium compound for negative electrode active substance, which exhibits a small degree of expansion/shrinkage of electrodes upon charging/ discharging and thus has an extended cycle time, and high reliability and stability, as well as high energy density, because of high electrical energy density of the titanate acid compound, and which has good yield and easiness in manufacturing without causing agglomeration.

SOLUTION: The non-aqueous secondary battery cell of the present invention employs a secondary particle formed by agglomerating primary particles of titanate acid lithium compound having an average particle size of less than 1 μm and represented by the following formula 1, into granules having an average particle size of 5 to 100 μm : $\text{Li}_a\text{Ti}_3\text{-aO}_4$ (1) (Herein, $0 < a < 3$).

JP2001-143702 (Partial Translation)

"Non-aqueous secondary battery"

[Claim 1] A non-aqueous secondary battery using, as a negative electrode active material, secondary particles formed by agglomerating primary particles of a lithium titanate compound having an average particle diameter of less than 1 μm and represented by the general formula (1):

$\text{Li}_a\text{Ti}_{3-a}\text{O}_4$, wherein $0 < a < 3$, into a particle form having an average particle diameter of 5 to 100 μm .

[Claim 2] The non-aqueous secondary battery in accordance with claim 1, wherein a negative electrode is formed by laminating layers containing secondary particles of a lithium titanate compound as a negative electrode active material onto a current collector made of at least one metal foil selected from the group consisting of an aluminum foil and a tin foil.

[Claim 5] The non-aqueous secondary battery in accordance with claim 4, wherein a positive electrode active material is at least one kind selected by the group consisting of compounds represented by the general formulae (2) to (4):

$\text{LiCo}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ (2), wherein $0 \leq b \leq 1$;

$\text{LiAl}_c\text{Co}_d\text{Ni}_{1-c-d}\text{O}_2$ (3), wherein $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d \leq 1$ and $0 \leq c+d \leq 1$; and

$\text{LiMn}_{2-e}\text{MeO}_4$ (4); wherein $0 \leq e \leq 0.1$ and M is at least

one metal element selected from Al, Ni, Cr, Co, Fe and Mg.

[0014]

[Mode for Embodying the Invention]

In the following, a non-aqueous secondary battery according to the present invention will be described. As a lithium titanate compound serving as a negative electrode active material, a variety of compounds satisfying the general formula (1): $\text{Li}_a\text{Ti}_{3-a}\text{O}_4$, wherein $0 < a < 3$, can be used singly or in a mixture of two or more thereof. Among these, a compound represented by the general formula (1-1): $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ is preferably used because it has a small amount of expansion and contraction during the charging and discharging, and have a superior effect of elongating the cycle life of a battery.

[0016]

Next, secondary particles of a lithium titanate compound used in the present invention are produced by synthesizing at a high temperature of about 800°C for about 6 hours in an inert gas atmosphere such as nitrogen and then gradually cooling. The average particle diameter of primary particles forming the above secondary particles should be less than $1\ \mu\text{m}$ as described above. Namely, when the average particle diameter of the primary particles is more than $1\ \mu\text{m}$, agglomeration properties are lowered and production of secondary particles having an average particle diameter of 5

to 100 μm by the above production process becomes difficult. Moreover, the electric capacity density of the obtained secondary particles are less than 160 mAh/g as described above, thereby lowering the energy density of the battery.

[0017]

It is to be noted that the average particle diameter of the primary particles is, in the above range, preferably 0.01 to 1 μm and more preferably 0.05 to 0.5 μm . Also, the average particle diameter of the secondary particles should be in the range of 5 to 100 μm as described above. When the average particle diameter of the secondary particles is less than 5 μm , the secondary particles themselves readily agglomerate thereby to deteriorate handling characteristic during production of electrode. As a result, production yield is lowered. That is, the effect of using the secondary particles cannot be obtained.

[0018]

On the other hand, when the average particle diameter of the secondary particles is more than 100 μm , since the thickness of the active material layer forming the electrode is about 200 μm at maximum, depending on the structure of the battery, there arises a problem that the surface roughness of the electrode is increased thereby inhibiting uniform battery reaction. It is to be noted that the average particle diameter of the secondary particles are, in the above-mentioned range, preferably 10 to 80 μm and more preferably 20

to 50 μm .

[0026]

As the metal foil serving as current collectors of the positive and negative electrodes, a variety of metal foils having excellent electrical conductivity and superior resistance to electrolyte can be used; examples thereof include foils of aluminum, tin, nickel, copper, stainless steel and titanium. Among these, light-weight aluminum foil and tin foil are particularly suitably used in consideration of properties and energy density of the non-aqueous secondary battery.

[0027]

The size and shape of the metal foil are appropriately designed corresponding to the shape, structure and size of the non-aqueous secondary battery. Electrode laminates are formed by laminating alternately the positive and negative electrodes while interposing microporous films of polyethylene, polypropylene or the like as separators as described in the above. As lithium-type organic electrolyte, preferably used is a solution prepared by dissolving or dispersing a lithium salt such as LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 and LiAsF_6 in a non-aqueous organic solvent having a high relative dielectric constant such as ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, 1,2-dimethoxyethane and tetrahydrofuran, or a solid

electrolyte having lithium ion conductivity, particularly preferably solution of LiBF_4 and LiPF_6 .

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-143702

(P2001-143702A)

(43) 公開日 平成13年5月25日 (2001.5.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 7
C 0 1 G 23/00		C 0 1 G 23/00	B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-320227

(22) 出願日 平成11年11月10日 (1999.11.10)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(71) 出願人 000156938

関西電力株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目3番22号

(72) 発明者 真嶋 正利

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100075155

弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質としてチタン酸リチウム化合物を使用しており、これまでよりも充放電時の電極の膨張-収縮量が小さいためにサイクル寿命が長く、かつ信頼性や安全性が高いだけでなく、上記チタン酸リチウム化合物の電気容量密度が高いために、電池のエネルギー密度が高い上、凝集などを生じないために製造が容易で歩留まりにもすぐれた、大型の非水二次電池を提供する。

【解決手段】 負極活物質として、一般式(1)：

$$\text{Li}_a\text{Ti}_{3-a}\text{O}_4 \quad (1)$$

〔式中aは $0 < a < 3$ の数を示す〕で表されるチタン酸リチウム化合物の、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の一次粒子を、平均粒径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒状に凝集させた二次粒子を用いた非水二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極活物質として、一般式(1)：



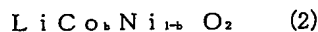
〔式中aは $0 < a < 3$ の数を示す〕で表されるチタン酸リチウム化合物の、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の一次粒子を、平均粒径 $5 \sim 100\mu\text{m}$ の粒状に凝集させた二次粒子を用いたことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】負極が、アルミニウム箔およびスズ箔からなる群より選ばれた少なくとも1種の金属箔からなる集電体上に、負極活物質としてのチタン酸リチウム化合物の二次粒子を含む層を積層して形成されている請求項1記載の非水二次電池。

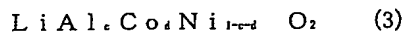
【請求項3】チタン酸リチウム化合物の二次粒子を含む層が、当該二次粒子と、導電助剤としての平均粒径 $30\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ の炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとの混合物によって形成されている請求項2記載の非水二次電池。

【請求項4】負極活物質としてのチタン酸リチウム化合物の二次粒子を含む層状の負極と、正極活物質を含む層状の正極とを複数枚ずつ交互に積層して構成された電極積層体と、リチウム系の非水性有機電解液とを容器内に封入して形成されている請求項1記載の非水二次電池。

【請求項5】正極活物質が、一般式(2)：



〔式中、bは $0 \leq b \leq 1$ の数を示す〕、
一般式(3)：



〔式中、cおよびdは $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ で、かつ $0 \leq c + d \leq 1$ の数を示す〕、

および一般式(4)：



〔式中、eは $0 \leq e \leq 0.1$ の数を示し、MはAl、Ni、Cr、Co、FeおよびMgから選ばれた少なくとも1種の金属元素を示す〕で表される各化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項4記載の非水二次電池。

【請求項6】容量が 10Ah 以上である請求項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえば電気自動車、ハイブリッド自動車などの電源用として、あるいは一般家庭や商店、小工場などにおける小規模な電力貯蔵用として、さらには宇宙航空用電源として好適な大型の、新規な非水二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水二次電池はエネルギー密度およびエネルギー効率がよく、単セルで、他の方式の電池に比べて高い電圧が得られることから、主として電子機器の小型化、コードレス化に対応した小型ないし超小型の電源

として、たとえば携帯電話やノートパソコンなどに搭載すべく研究がなされてきたが近時、電気自動車、ハイブリッド自動車などの電源用として、あるいは一般家庭や商店、小工場などにおける小規模な電力貯蔵用として、その容量が 10Ah 以上、とくに 50Ah 以上といった大型の電池への応用が期待されている。

【0003】かかる大型の非水二次電池としては従来、たとえばコークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解炭素、天然黒鉛、メソフェーズ小球体などの、多孔質状の炭素材料を負極活物質とする負極と、リチウムを含む、または含まない遷移金属の酸化物などを正極活物質とする正極と、そして非水性の有機溶媒に、電解質としてリチウム塩を溶解した非水性の有機電解液とを組み合わせたものなどについて、実用化に向けての検討が行われてきた。

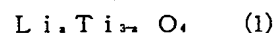
【0004】上記電池の充放電反応は、充電時には、正極側で、正極活物質に保持されたリチウムイオンが脱インターカレートして電解液中に放出されるとともに、負極側で、負極活物質である多孔質の炭素材料に、電解液中のリチウムイオンが吸蔵されることによって進行する。また放電時には、負極側で、上記炭素材料に吸蔵されていたリチウムイオンが電解液中に放出されるとともに、正極側で、電解液中のリチウムイオンが正極活物質にインターカレートすることによって進行する。

【0005】上記の非水二次電池は、通常の非水二次電池が持つ本来の特性である、前述した高いエネルギー密度、および高いエネルギー効率を有する上、負極活物質として金属リチウムを使用する場合に比べて安全性が高く、しかも金属リチウムと電解液との反応や、いわゆるデンドライトの析出などを生じないために、電池のサイクル寿命を長くできるものと期待されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来の非水二次電池は、その容量を大型化するほど、期待に反して、サイクル寿命の延長効果が十分に得られない傾向を示すという問題があった。この原因としては、容量大型化のための、電極の面積化や積層化にともなう不均一性の増大があげられ、かかる不均一性の増大の一因としては、電池の充放電にともなう電極の膨張-収縮の繰り返しによる、電極内部での構造的な緩みと、それにとまう抵抗上昇などがあげられる。

【0007】そこで小型電池においては、負極活物質として、炭素材料よりも充放電による電極の膨張-収縮量が小さい、一般式(1)：



〔式中aは $0 < a < 3$ の数を示す〕で表されるチタン酸リチウム化合物を使用してサイクル寿命を延長することが提案されている(たとえば特開平7-335261号公報、特開平9-199179号公報)。

【0008】しかしチタン酸リチウム化合物を、その容

量が10Ah以上といった大型の非水二次電池に使用した場合には、下記の新たな問題を生じることが、発明者らの検討によって明らかとなった。すなわちチタン酸リチウム化合物は、炭素材料に比べて全体的に電気容量密度が低いので、電池のエネルギー密度(Wh/kg)を向上することを考慮すると、当該チタン酸リチウム化合物の中でもできるだけ電気容量密度が高い状態のものを使用するのが望ましい。

【0009】ところが、小型の電池などに一般に使用されているチタン酸リチウム化合物の粉末は、図2に△と実線で示すように放電の電気容量密度(mAh/g)が高いものほど、その平均粒径(μm)が小さくなる傾向を示し、かかる平均粒径が小さいものほど取り扱いが難しく、凝集などを発生しやすいために、とくに大型電池用の、大面積の電極を、凝集などのない均一な状態に形成するのが容易でなく、製造の歩留まりが低下してしまうという問題がある。

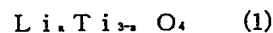
【0010】すなわち大型、小型いずれの電池用の電極も、さらに大面積の、集電体の元になる金属箔上に、チタン酸リチウム化合物を含むペーストを連続的に塗布し、乾燥させたのち、金属箔ごと所定の面積に切り出して製造されるが、切り出しの面積が大きいほど、つまり大型電池用の大面積の電極ほど、ランダムに発生する凝集が入り込む確率が高くなり、かかる凝集のない良品の割合が少なくなって、製造の歩留まりが低下するのである。

【0011】本発明の目的は、負極活物質としてチタン酸リチウム化合物を使用しており、これまでよりも充放電時の電極の膨張-収縮量が小さいためにサイクル寿命が長く、また上記チタン酸リチウム化合物の電気容量密度が高いために、電池のエネルギー密度が高い上、凝集などを生じないために製造が容易で歩留まりにもすぐれた、大型の非水二次電池を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段および発明の効果】上記課題を解決するために、発明者らは、負極活物質として使用するチタン酸リチウム化合物の形状について検討を行った。その結果、負極活物質として、チタン酸リチウム化合物の、平均粒径1μm未満の一次粒子を、平均粒径5~100μmの粒状に凝集させた二次粒子を使用すると、当該二次粒子は、図2に●で示すように通常の、チタン酸リチウム化合物における電気容量密度(mAh/g)-平均粒径(μm)の対比関係から離れて、凝集などを生じにくい取り扱いの容易な粒径範囲でありながら、なおかつチタン酸リチウム化合物の電気容量密度の理論的な上限に近い、およそ160mAh/g以上という高い電気容量密度を有するため、これまでよりもサイクル寿命が長く、かつエネルギー密度が高い上、製造が容易で歩留まりにもすぐれた大型の非水二次電池を製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち本発明の非水二次電池は、負極活物質として、一般式(1)：



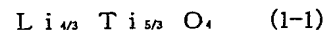
〔式中aは0<a<3の数を示す〕で表されるチタン酸リチウム化合物の、平均粒径1μm未満の一次粒子を、平均粒径5~100μmの粒状に凝集させた二次粒子を用いたことを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の非水二次電池を説明する。負極活物質であるチタン酸リチウム化合物としては、一般式(1)：



〔式中aは0<a<3の数を示す〕を満足する種々の化合物を1種単独で、あるいは2種以上混合して使用できるが、中でもとくに式(1-1)：



で表される化合物が、充放電時の膨張-収縮量が小さく、電池のサイクル寿命を延長する効果にすぐれるため、好適に使用される。

【0015】チタン酸リチウム化合物の二次粒子は、たとえば下記の製造方法によって製造される。すなわちまずLiOHの飽和水溶液中に、アナターゼ型のTiO₂を、Li/Ti=0.8となるように加えて十分に混合したのち、この液を、スプレードライヤーを用いて、出口温度110℃で2万rpm以上の回転をかけながら噴霧、乾燥させて、溶媒である水分を揮散させる。

【0016】について、窒素などの負活性ガス雰囲気中、800℃程度の温度下でおよそ6時間、高温合成させたのち徐冷すると、本発明で使用する、チタン酸リチウム化合物の二次粒子が製造される。上記二次粒子を形成する一次粒子の平均粒径は、前記のように1μm未満である必要がある。すなわち一次粒子の平均粒径が1μmを超える場合には凝集性が低下して、上記の製造方法によって、平均粒径5~100μmの二次粒子を製造するのが容易でなくなる上、製造された二次粒子の電気容量密度が、前述した160mAh/g以上の範囲を下回って、電池のエネルギー密度が低下してしまう。

【0017】なお一次粒子の平均粒径は、上記の範囲内でもとくに0.01~1μm程度であるのが好ましく、0.05~0.5μm程度であるのがさらに好ましい。また二次粒子の平均粒径は、前記のように5~100μmの範囲内である必要がある。二次粒子の平均粒径が5μm未満では、当該二次粒子自体が凝集を生じやすくなって、電極形成時の取り扱い性が低下する結果、製造の歩留まりが低下する。すなわち二次粒子を使用したことの効果が得られない。

【0018】また逆に、二次粒子の平均粒径が100μmを超えた場合には、電池の構造にもよるが、電極を形成する活物質層の厚みが最大でおよそ200μm程度であるため、電極の表面粗度が高くなって、均一な電池反

応が阻害されるという問題を生じる。なお二次粒子の平均粒径は、上記の範囲内でもとくに $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であるのがさらに好ましい。

【0019】本発明の非水二次電池は、負極活物質として上記チタン酸リチウム化合物の二次粒子を使用すること以外は、従来同様に製造される。すなわちセル積層型の非水二次電池は、負極活物質として上記の二次粒子を含む層状の負極と、正極活物質を含む層状の正極とを、ポリエチレン、ポリプロピレンの微多孔膜などをセパレータとして介装しつつ複数枚ずつ交互に積層して電極積層体を構成し、それをリチウム系の非水性有機電解液とともに電池容器内に封入するなどして製造される。

【0020】上記のうち負極は、負極集電体としての金属箔の片面または両面に、二次粒子を含む混合物の層を積層することで形成される。上記混合物に含まれる、二次粒子以外の主たる成分としては、たとえば二次粒子間、および二次粒子と集電体との間の電気伝導を補助するための導電助剤や、かかる導電助剤、二次粒子などを結着して層を形成するための結着剤などがあげられる。

【0021】このうち導電助剤としては、電解液に対する耐性を有する種々の導電材料の粉末、たとえば金属粉末、金属化合物粉末、炭素粉末などがいずれも使用可能であり、とくに平均粒径 $30 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の炭素粉末が好適に使用される。平均粒径がこの範囲内の炭素粉末は、導電助剤として電気伝導を補助する効果が十分に高い上、凝集などを生じにくいため、混合物中に均一に分散させるのが容易で、均一な混合物を形成できるという利点がある。

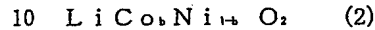
【0022】上記炭素粉末としては粒状、鱗片状などの種々の形状のものがあげられ、とくに鱗片状の炭素粉末、すなわちグラファイトが、電気伝導にすぐれるため好適に使用される。また結着剤としては、これも電解液に対する耐性を有する、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリ4フッ化エチレン (PTFE)、フッ素ゴム (FKM) などの、種々の樹脂材料が使用可能である。

【0023】負極を形成する混合物における、上記各成分の配合割合は、電池の容量やエネルギー密度、エネルギー効率、あるいは混合物の、充放電時の膨張-収縮に対する耐性などを考慮すると、混合物の総量に対して、チタン酸リチウム化合物の二次粒子が $50 \sim 95$ 重量%程度、とくに $75 \sim 90$ 重量%程度、導電助剤としての平均粒径 $30 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の炭素粉末が $2.5 \sim 25$ 重量%程度、とくに $5 \sim 12.5$ 重量%程度、結着剤が $2.5 \sim 25$ 重量%程度、とくに $5 \sim 12.5$ 重量%程度であるのが好ましい。

【0024】負極は、上記混合物にさらに、たとえばN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤を加えてペースト状としたものを、負極集電体としての金属箔の片面または両面に塗布して乾燥させることによって、層状に形成

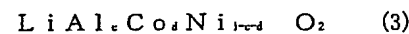
される。また正極は、チタン酸リチウム化合物の二次粒子に代えて正極活物質を使用すること以外は上記と同様にして、層状に形成される。正極活物質としては、リチウムイオンのインターカレーション、脱インターカレーションが可能な遷移金属のカルコゲン化物 (酸化物、硫化物、セレン化物など) や、これらとリチウムとの複合化合物などがあげられる。

【0025】とくに好適な正極活物質としては、たとえば一般式(2)：



〔式中、 b は $0 \leq b \leq 1$ の数を示す〕、

一般式(3)：



〔式中、 c および d は $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ で、かつ $0 \leq c + d \leq 1$ の数を示す〕、

および一般式(4)：



〔式中、 e は $0 \leq e \leq 0.1$ の数を示し、 M は Al 、 Ni 、 Cr 、 Co 、 Fe および Mg から選ばれた少なくとも1種の金属元素を示す〕で表される各種の化合物からなる群より選ばれた、少なくとも1種があげられる。

【0026】上記正負両極の集電体となる金属箔としては、導電性にすぐれ、かつ電解液に対する耐性にすぐれた種々の金属製の箔がいずれも使用可能であり、たとえばアルミニウム、スズ、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタンなどの箔があげられる。中でも、非水二次電池の性能やエネルギー密度などを考慮すると、軽量のアルミニウム箔やスズ箔がとくに好適に使用される。

【0027】金属箔の寸法、形状は、非水二次電池の形状、構造および寸法に合わせて適宜、設定される。電極積層体は、上記正負両極を、前述したようにポリエチレン、ポリプロピレンの微多孔膜などをセパレータとして介装しつつ、交互に積層して形成される。リチウム系の有機電解液としては、たとえばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどの、高い比誘電率を有する非水系の有機溶媒に、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 などのリチウム塩や、あるいはリチウムイオン伝導性を有する固体電解質など、とくに好ましくは LiBF_4 、 LiPF_6 などを溶解または分散した液が使用される。

【0028】上記電極積層体と有機電解液とを封入する電池容器としては、従来同様に金属製の函体などが使用でき、その際には、前記のように充放電時の膨張-収縮量をこれまでよりも小さくできるため、電池容器の構造を簡略化して、非水二次電池のエネルギー密度 (Wh/kg) を向上することができる。たとえば従来の、負極活物質として天然黒鉛、正極活物質として LiCoO_2 を用いた、容量 400 Ah 級の大型電池では、充電の際

に電極積層体が膨らむことによって、電池容器に、およそ 0.49 MPa 以上という高圧が加わることから、電池容器の強度を高める必要があり、結果として容量 10 Ah 以上の大型電池では、電池容器の、強度向上のための重量増が、電池の単位重量あたりのエネルギー密度 (Wh/kg) に及ぼす影響が無視できないほど大きくなって、小型電池よりもエネルギー密度が低下してしまう [J. Power Source, 81-82 (1999) 877-881]。

【0029】これに対し本発明によれば、たとえば負極活物質として、前記チタン酸リチウム化合物の二次粒子を使用したこと以外は上記と同様に容量 400 Ah 級の大型電池を形成した場合、この電池の充電の際に、電極積層体が膨らむことによって電池容器に加わる圧力は、上記従来のもののおよそ 1/10 以下である、0.04 MPa 程度まで低減することができ、電池容器の構造を簡略化できる。また電池容器としては、発明者のうち真嶋、矢ヶ崎らが先に提案した、函状の電池容器の内面と電極積層体との間に、当該電極積層体の電極積層方向に一定圧力が加わるように、板ばねなどの加圧部材を挿入した構造のものを使用してもよい (特開平 10-334879 号公報)。

【0030】この電池容器によれば、加圧部材の加圧力によって、電極積層体の膨張をさらに抑制することができる。また、加圧部材が緩衝体として機能するために、電池容器の構造をさらに簡略化することもできる。さらに電池容器としては、電解液に対する耐性にすぐれるとともに、電解液中の有機溶媒の外部への透過、および容器外部から内部への水分の透過を防止しうる柔軟な袋型容器を使用してもよい。

【0031】上記袋型容器は、金属製の函体よりも著しく軽量であるため、非水二次電池の、単位重量あたりのエネルギー密度 (Wh/kg) を大幅に向上することができる。上記袋型容器を形成する素材としては、これに限定されないがたとえば、有機溶媒の透過防止性にすぐれたオレフィン系樹脂の層と、水の透過防止性にすぐれた金属層とを含む、2 層以上の積層体が好適に使用される。

【0032】上記のうちオレフィン系樹脂の層としては、たとえばポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂のフィルムがあげられる。また金属層との熱接着性の観点から、たとえばポリエチレンテレフタレートなどの、金属に対する熱接着性にすぐれた層との複合フィルムを使用してもよい。また金属層を形成する金属としては、上記のように水の透過防止性にすぐれるとともに、電解液に対する耐性にもすぐれたアルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタンなどがあげられ、とくに非水二次電池の軽量化を考慮するとアルミニウムが好適に使用される。

【0033】また上記袋型容器を形成するオレフィン系樹脂のフィルム中などに、電池寿命の向上のために、水

分やルイス酸の捕捉剤として、ハイドロタルサイトや硫酸マグネシウムなどを含有させることもできる。なおハイドロタルサイトや硫酸マグネシウムなどは、電極積層体や電解液とともに電池容器中に封入してもよい。この構成は袋型容器に限らず、先の函状容器にも適用することができる。

【0034】さらに袋型容器内には、電極積層体を保護するために、たとえば前記 PVdF、PTFE などの樹脂や、あるいは金属などの、電解液に対する耐性を有する材料にて形成された枠体を、電極積層体を囲むように配置してもよい。上記袋型容器を使用した非水二次電池は、たとえば

- ① 従来の電池容器に類似した独立したハードケース内、
- ② 一般家庭などの建造物の床下、壁面あるいは屋根裏などに電池装置設置場所として設けた、上記ハードケースに相当する穴内、あるいは
- ③ 電気自動車などのシャーシやボディなどの構造中に組みこんだ、上記ハードケースに相当する枠体内などに収容して、使用時の損傷などから保護するのが好ましい。

【0035】またこの際、充放電時の電極積層体の膨張を抑制するために、たとえば薄板ばねと平板状の押圧板とを備えた押圧手段などを、非水二次電池とともに、上記ハードケースなどの内部に収容してもよい。また、非水二次電池を縦向けでなく、電極積層体を構成する電極が横向けとなるように、上記ハードケースなどの内部に横向けに配置して、その上に、押圧手段として錘を載置してもよい。

【0036】あるいはまた、上記ハードケースなどの内法寸法を、非水二次電池よりも僅かに大きめとなるように設定して、それ自体が、その剛性によって、電極積層体の膨張を抑制する押圧手段として機能するように構成してもよい。上記本発明の非水二次電池の構成は、たとえばその容量が 10 Ah 未満といった小容量の電池に適用してもあまり効果がなく、また 1 つの電池でその容量が 1000 Ah を超えるような超大型のものは作製が容易でない上、大きくなりすぎてその取り扱いも容易でなく、実現性に乏しい。

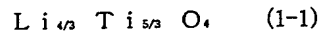
【0037】したがって本発明の非水二次電池 2 の容量は、この 2 つの数値の間、すなわち 10~1000 Ah 程度、とくに 50~1000 Ah 程度であるのが好ましい。本発明の構成によってこれ以上の容量を得るためには、非水二次電池を 2 つ以上、組み合わせるようにすればよい。

【0038】

【実施例】以下に本発明を、実施例、比較例に基づいて説明する。

実施例 1
(負極の作製)

負極活物質として、式(1-1)：



で表されるチタン酸リチウム化合物の、平均粒径0.5 μm の一次粒子を、平均粒径20 μm の粒状に凝集させた二次粒子を使用して負極を作製した。

【0039】すなわち上記二次粒子10重量部に、平均粒径0.6 μm のグラファイト1.2重量部と、PVdF1重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状としたのち、このペーストを、負極集電体としての、厚み20 μm のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの付着量が0.02 g/cm^2 となるように塗布して乾燥させた。そしてロールプレスしたのちカットして、厚み0.2mm、縦100mm、横100mmの負極を作製した。

【0040】作製された負極60枚を目視にて検品したところ、このいずれのものも、凝集が全く見られない均一な状態の良品であって、その製造の歩留まりは100%であった。

〈正極の作製〉正極活物質としての、平均粒径7 μm の LiCoO_2 粉末10重量部に、平均粒径0.6 μm のグラファイト1重量部、PVdF1重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状としたのち、このペーストを、正極集電体としての、厚み20 μm のアルミニウム箔の両面に、片面あたりの付着量が0.03 g/cm^2 となるように塗布して乾燥させた。そしてロールプレスしたのちカットして、厚み0.2mm、縦100mm、横100mmの正極を作製した。

【0041】〈非水二次電池の製造〉上記で作製した正極および負極を、厚み25 μm 、縦100mm、横100mmのポリプロピレン製微多孔膜をセパレータとして、正極-セパレータ-負極-セパレータ…の順に、合計120枚積層して電極積層体を得た。つぎに、図1に示すようにこの電極積層体1を、電極積層体を構成する電極が横向けとなるように、当該電極積層体1の側面を保護するための、断面略コ字状の、PVdF製の第1の枠体2、および電極積層体1の上面を保護するための平板状の、同じくPVdF製の第2の枠体3とともに、アルミニウム箔とポリエチレンフィルムとのラミネートフィルムにて形成された袋型容器4内に収容した。

【0042】つぎに、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比3：7の混合物に、電解質として LiPF_6 を溶解した非水性の有機電解液（電解質濃度1M）を、袋型容器4内に収容された電極積層体1に注入して、400mmHgの減圧下で96時間、含浸させたのち、電極積層体1を構成する各負極に負極用の接続端子5を、正極に正極用の接続端子6を、それぞれ接続した。そして、袋型容器4の口を、接続端子5、6を外側へ突出させた状態で、ヒートシールにより封止して非水二次電池を製造した。

【0043】なお以上、一連の非水二次電池の組み立て

操作は、ドライボックス中で行った。製造された非水二次電池の定格容量は50Ahであった。

比較例1

チタン酸リチウム化合物の二次粒子に代えて、従来品である、チタン酸リチウム化合物の、平均粒径5 μm の粉末を使用したこと以外は実施例1と同様にして、同サイズの負極を作製した。

【0044】作製された負極を目視にて検品したところ、凝集が1箇所でも見られたものを不良品と判定した場合、その製造の歩留まりは70%という低い値になってしまった。

比較例2

負極活物質として、チタン酸リチウム化合物の二次粒子に代えて、鱗片状天然黒鉛粉末（平均粒径12 μm ）を使用するとともに、当該鱗片状天然黒鉛粉末10重量部に、PVdF2重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状としたのち、このペーストを、負極集電体としての、厚み20 μm の銅箔の両面に、片面あたりの付着量が0.01 g/cm^2 となるように塗布して乾燥させた。そしてロールプレスしたのちカットして、厚み0.2mm、縦100mm、横100mmの負極を作製し、この負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして非水二次電池を製造した。

【0045】製造された非水二次電池の定格容量は50Ahであった。

比較例3

負極活物質として、チタン酸リチウム化合物の二次粒子に代えて、球状炭素粉末（MCMB、平均粒径10 μm ）を使用するとともに、当該MCMB10重量部に、PVdF2重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えてペースト状としたのち、このペーストを、負極集電体としての、厚み20 μm の銅箔の両面に、片面あたりの付着量が0.01 g/cm^2 となるように塗布して乾燥させた。そしてロールプレスしたのちカットして、厚み0.2mm、縦100mm、横100mmの負極を作製し、この負極を使用したこと以外は実施例1と同様にして非水二次電池を製造した。

【0046】製造された非水二次電池の定格容量は50Ahであった。

〈電池特性試験①〉上記実施例1、および比較例2、3で製造した非水二次電池の枠体3の上に、袋型容器4の外側から、図1に示すように厚み10mmのステンレス板7を載せて、上記枠体3の下の電極積層体1に均一な荷重（0.03MPa）が加わるようにした。

【0047】そして、上記ステンレス板7の上に30kgの錘8を載せた状態で電池を繰り返し充放電させながら、自動出力装置付きマイクロゲージを用いて、図中白矢印で示す方向への、錘8の変位量、すなわち電極積層体の膨張-収縮量を測定した。充放電サイクル4回目までの結果を図3に示す。また充放電サイクル5回目まで

の最大変位量の推移を図4に示す。

【0048】これらの図より、実施例1の電池は、比較例2、3の電池に比べて、充放電時の積層体の膨張-収縮量を小さくできることが確認された。

〈電池特性試験②〉上記と同様にステンレス板7と30kgの錘8とを載せた状態の、実施例1、および比較例2、3の非水二次電池をオートグラフ試験機にセットして電池を繰り返し充放電させて、電極積層体の膨張-収縮による荷重の変化を測定して、電池容器などに及ぼす圧力の変化を推定した。

【0049】充放電サイクル6回目と7回目の結果を図5に示す。図より、実施例1の電池は、比較例2、3の電池に比べて、充放電時に発生する圧力を小さくできることが確認された。

〈サイクル寿命試験〉実施例1で製造した非水二次電池、ならびに前記比較例1で得られた多数の陰極から、凝集のない良品を選んで使用したこと以外は実施例1と*

* 同様にして製造した定格容量50Ahの非水二次電池

(以下、比較例1の非水二次電池とする)について、初期電流密度0.15mA/cm²、上限電圧3.0Vの充電条件で8~10時間、定電流、定電圧充電したのち、電流密度0.15mA/cm²の放電条件で1.0Vまで定電流放電させるサイクルを繰り返し行い、容量が初期容量の70%となった充放電サイクル数を、電池の寿命として求めた。

【0050】また比較例2、3で製造した非水二次電池については、初期電流密度0.15mA/cm²、上限電圧4.1Vの充電条件で8~10時間、定電流、定電圧充電したのち、電流密度0.15mA/cm²の放電条件で3.0Vまで定電流放電させるサイクルを繰り返し行い、容量が初期容量の70%となった充放電サイクル数を、電池の寿命として求めた。結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

	容量 (Ah)	重量 (kg)	エネルギー 密度 (Wh/kg)	電池寿命 (サイクル)
実施例1	50	1.7	70	4500
比較例1	50	2.0	50	3000
比較例2	50	1.4	130	75
比較例3	50	1.4	130	100

【0052】表より、実施例1、比較例1の非水二次電池はともに高い電池寿命を有しており、とくに実施例1の非水二次電池はこれまでにない高寿命であることが確認された。これに対し、比較例2、3は実用上必要な電池寿命を満足していないことが判明した。そこで比較例2、3については、ステンレス製のハードケース内に収容した状態で、再びサイクル寿命試験を行うこととした。

【0053】なおハードケースとしては、前述した電池※

※特性試験①②の結果をもとに、充放電時の電極積層体の膨張と、それにもなう圧力の発生による変形を防止しうるに足る、十分な厚みを有するステンレス板材にて形成する必要を考慮した結果、比較例2のハードケースは900g、比較例3のハードケースは600gもの重量を有するものとなった。結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

	容量 (Ah)	重量 (kg)	エネルギー 密度 (Wh/kg)	電池寿命 (サイクル)
実施例1	50	1.7	70	4500
比較例1	50	2.0	50	3000
比較例2	50	2.3	80	1000
比較例3	50	2.0	90	1500

【0055】表より比較例2、3の電池は、ハードケースに収容することで寿命が延長されたが、それでも実施例1に及ばない上、ハードケースを使用したことでエネルギー密度が低下することが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水二次電池の、実施の形態の一例を示す斜視図である。

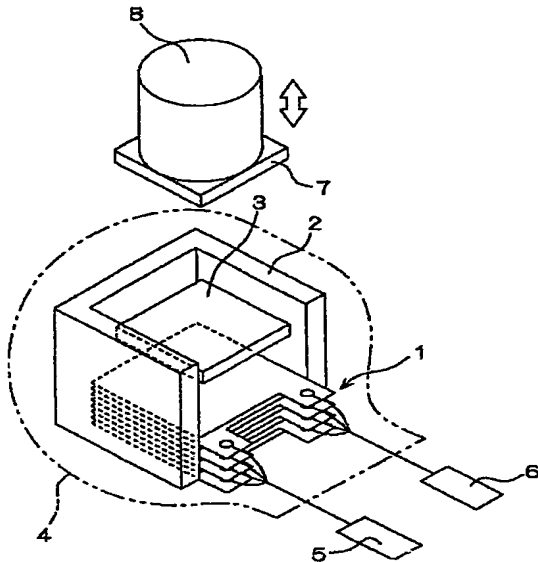
【図2】負極活物質としてのチタン酸リチウム化合物の、粒子の粒径と電気容量密度との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例1、および比較例2、3の非水二次電池における、充放電時間と、電極積層体の膨張-収縮量を表す変位量との関係を示すグラフである。

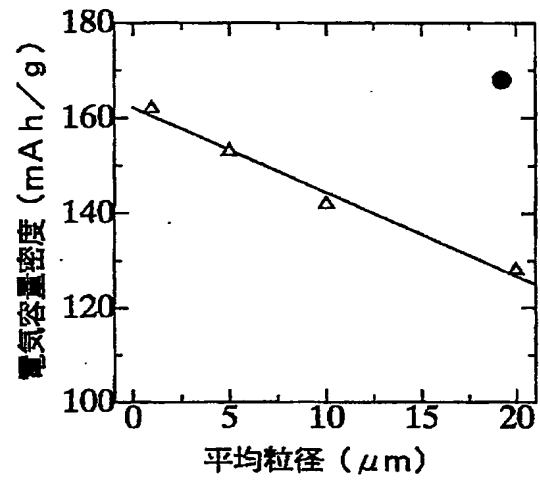
【図4】上記実施例1、比較例2、3の非水二次電池における、充放電サイクル数と、そのときの最大変位量との関係を示すグラフである。

【図5】上記実施例1、比較例2、3の非水二次電池における、充放電時間と、電池容器に加わる荷重との関係を示すグラフである。

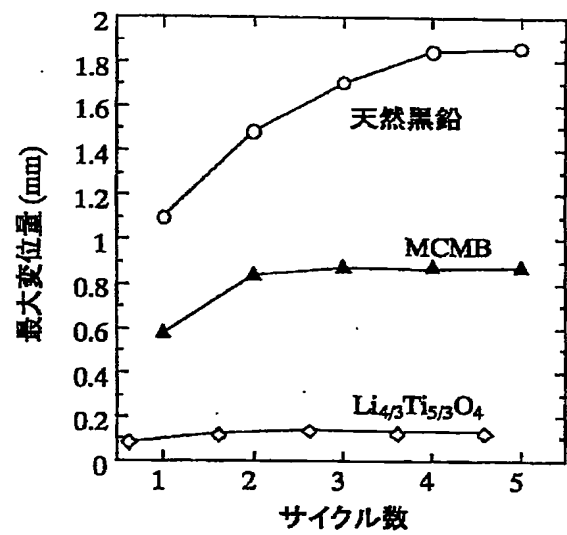
【図1】



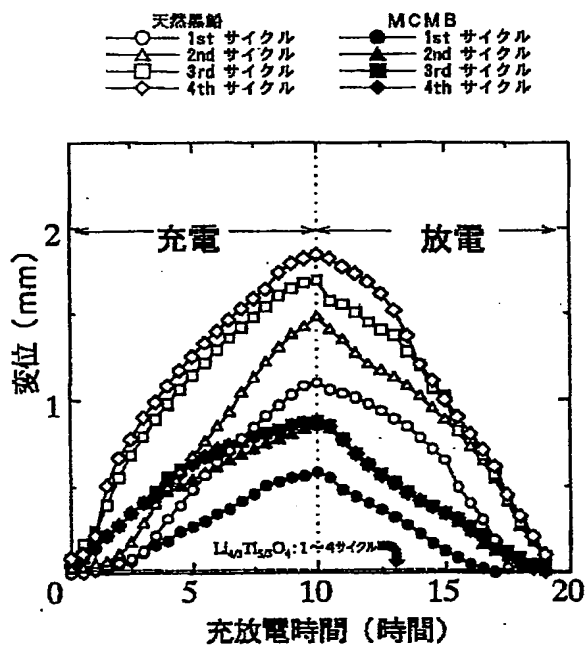
【図2】



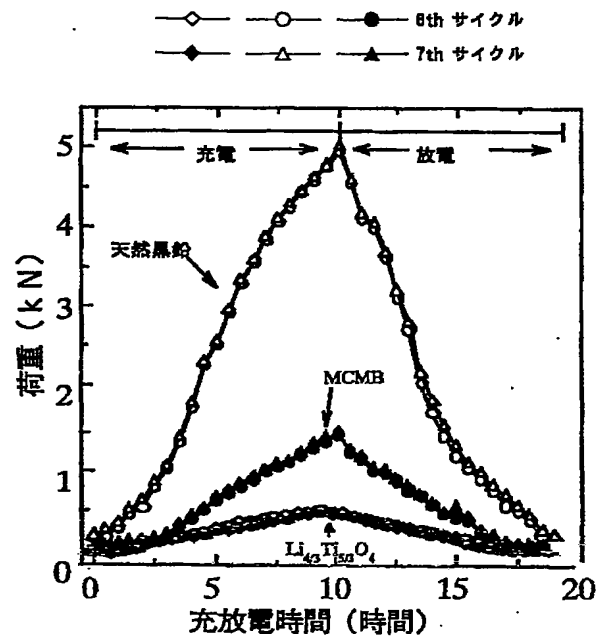
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 氏家 諭

大阪市北区中之島三丁目3番22号 関西電

力株式会社内

(72)発明者 矢ヶ崎 えり子

大阪市北区中之島三丁目3番22号 関西電

力株式会社内

Fターム(参考)

4G047 CA06 CB05 CC03 CD04

5H003 AA02 AA04 AA08 AA10 BB05

BB11 BB15 BC01 BC05 BD00

BD02 BD03

5H014 AA02 AA04 CC01 EE02 EE05

EE07 EE10 HH00 HH01 HH04

5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AJ14 AK03

AL03 AM01 AM02 AM07 AM11

BJ02 BJ04 DJ07 DJ08 DJ16

EJ01 EJ04 EJ12 HJ02 HJ05

HJ19